

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号
特開2001-324831
(P2001-324831A)
(43)公開日 平成13年11月22日(2001.11.22)

(51)IntCl. G 0 3 G 9/08	識別記号 3 1 1 3 6 5	F I G 0 3 G 9/08	3 1 1 3 6 5 3 2 1 3 8 1	チービー(参考) 2 H 0 0 5
9/087				
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)				

(21)出願番号	特開2001-56192(P2001-56192)	(71)出願人	000002689 セイコーエプソン株式会社
(22)出願日	平成13年3月1日(2001.3.1)	(72)発明者	裕元 賢智 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ ーエプソン株式会社内
(31)優先権主張番号	特開2000-66300(P2000-66300)	(72)発明者	手嶋 孝 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ ーエプソン株式会社内
(32)優先日	平成12年3月10日(2000.3.10)	(74)代理人	100095120 弁理士 内田 亘彦 (外7名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 電子写真用乾式トナーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、感光体や現像器等のプロセス部材へのフィルムミリングにより汚染することがなく、また、定着時には新オフセット性に優れると共に耐久性に優れ、透明性に優れる電子写真用乾式トナー、および、遊離粉量が少なく、透明性に優れ、カラートナーとして適した電子写真用乾式トナーの製造方法の提供を課題とする。

【解決手段】 本発明の電子写真用乾式トナーは、結着樹脂中に樹脂粒子が分散した着色樹脂粒子表面にカプセル用樹脂粒子を固着・融着させてなる樹脂被覆層を有する電子写真用乾式トナーにおいて、着色樹脂粒子が樹脂被覆層を介して樹脂被覆層により被覆された構造を有し、着色樹脂粒子表面上にカプセル用樹脂粒子を機械的に、着色樹脂粒子を樹脂粒子の融点以上により均一固定化し、衝撃力または乾式メカノケミカル法により製造され、また、着色樹脂粒子を樹脂粒子の融点以上の熱気流中で処理し、表面に樹脂被覆層を形成した後、着色樹脂粒子表面上にカプセル用樹脂粒子を均一固定化処理することにより製造されるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂中に樹脂粒子が分散した着色樹脂粒子表面にカプセル用樹脂粒子を固着・融着させてなる樹脂被覆層を有する電子写真用乾式トナーにおいて、着色樹脂粒子が樹脂被覆層を介して樹脂被覆層により被覆されたことを特徴とする電子写真用乾式トナー。

【請求項2】 カプセル用樹脂粒子がソープフリー乳化重合粒子であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用乾式トナー。

【請求項3】 樹脂被覆層の厚さが0.05～1μmであり、かつ、樹脂被覆層の厚さが0.001～0.01μmであることを特徴とする請求項1、または請求項2記載の電子写真用乾式トナー。

【請求項4】 結着樹脂のフロー軟化温度が100～150℃であり、樹脂粒子の軟化点と結着樹脂のフロー軟化温度との差が±30℃以内であり、かつ、樹脂被覆層のフロー軟化温度が樹脂粒子のフロー軟化温度より5℃以上高いことを特徴とする請求項1に記載の電子写真用乾式トナー。

【請求項5】 結着樹脂中に、結着樹脂に非相溶の樹脂粒子を結着樹脂100重量部に対して0.5重量部～10重量部添加すると共に着色剤を添加して分散させた後、微粉砕手段により粉砕して着色樹脂粒子とし、次いで、着色樹脂粒子表面上にカプセル用樹脂粒子を機械的に衝撃力または乾式メカノケミカル法により均一固定化した後、熱気流中で処理し、着色樹脂粒子表面にカプセル用樹脂粒子を融着させて樹脂被覆層を形成する共に、着色樹脂粒子が樹脂被覆層を介して樹脂被覆層により被覆された構造であることを特徴とする電子写真用乾式トナーの製造方法。

【請求項6】 結着樹脂中に、結着樹脂に非相溶の樹脂粒子を結着樹脂100重量部に対して0.5重量部～10重量部添加すると共に着色剤を添加して分散させた後、微粉砕手段により粉砕して着色樹脂粒子とし、次いで、着色樹脂粒子表面上にカプセル用樹脂粒子を機械的に衝撃力または乾式メカノケミカル法により均一固定化処理することを特徴とする電子写真用乾式トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、電子写真用乾式トナーに関する。

【0002】 【従来の技術】 電子写真用乾式トナーとしては、通常、結着樹脂中に樹脂粒子、着色剤、荷電制御剤等を分散させた後、微粉砕手段によりトナーサイズに粉砕、分級してトナー粒子とされ、現像方式により一成分トナー粒子、またはトナー粒子およびキャリア粒子からなる二成分トナーとされる。また、耐熱性を改善するためにトナー

表面に樹脂粒子層を被覆し、複合型トナーとすることも知られている。

【0003】 最近、電子写真にあっては、一層の高感度化、低温定着化が求められ、トナー粒子を構成する結着樹脂の低温溶融特性化が必要である。この要請に対応するものとして結着樹脂中に樹脂粒子を分散させた内部分散型、オイルレス定着用トナー粒子がある。しかしながら、結着樹脂溶融時の内部融染の低下にともない、定着用ローラへの付着等のオフセット防止を図る必要があり、樹脂粒子の含有量を多くせざるを得ないので、カラートナーの透明性が低下するという問題が生じる。

【0004】 従来、例えば特公平8-12451号公報には、トナー組成物の製造方法として、その実施例1には結着樹脂であるスチレンブタジエン樹脂70重量%、ワックス20重量%、顔料10重量%からなるトナー組成物が開示され、トナー粒子形状として、熱処理によりワックス状物質でカプセル化された連続シニール層を有するトナー粒子とし、摩擦生成物の少ないトナー粒子とすることが開示されているが、トナー粒子中には結着樹脂100重量部に対して、ワックスを28重量%も含有させるものであり、カプセル状のワックス状物質により、感光体、現像器等のプロセス部材がフィルムミリングにより汚染されることが想定されるものであり、また、ワックス量が多いために透明性に問題がある。

【0005】 また、特公平6-77161号公報には、粉砕・分級処理した樹脂粒子に対して熱処理、ジェットミル、衝撃式粉砕機等による「かどとり」処理を施した後、樹脂粒子を機械的衝撃力により均一固定化し、表面の均質なトナー粒子とすることを開示し、その実施例1には衝撃式粉砕機による方法を記載するが、実施例1における樹脂粒子表面に微小粒子を水中で水溶性重合開始剤を使用して付着させたトナーであって、微小粒子のガラス転移温度や軟化点を特定のものとし、また、樹脂粒子、特に微小粒子に添加することにより耐熱性、耐オフセット性、透光性に優れ、フルカラーに適したトナーを提供できることを開示するが、微小粒子に樹脂粒子を添加して複合化するだけでは樹脂粒子の一部はトナー粒子表面に存在することとなり、感光体へのフィルムミリングや現像器内の部材の汚染が発生し、画像異常や部材の早期交換といった問題が依然として残る。

【0006】 さらに特公平8-12453号公報には、感光重合樹脂中に微小粒子を水中で水溶性重合開始剤を使用して付着させたトナーであって、微小粒子のガラス転移温度や軟化点を特定のものとし、また、樹脂粒子、特に微小粒子に添加することにより耐熱性、耐オフセット性、透光性に優れ、フルカラーに適したトナーを提供できることを開示するが、微小粒子に樹脂粒子を添加して複合化するだけでは樹脂粒子の一部はトナー粒子表面に存在することとなり、感光体へのフィルムミリングや現像器内の部材の汚染が発生し、画像異常や部材の早期交換といった問題が依然として残る。

【0007】 本発明は、感光体や現像器等のプロセス部材へのフィルムミリングにより汚染する

14

は0.1~3重量部である。0.01重量部未満では流動性向上に効果はなく、5重量部を超えるとカブリや文

字のじみ、膜内飛散を助長する。
 【0053】本発明の電子写真用乾式トナーは第1の製造方法により得られ、次の各工程よりなる。

(1) 原料の均一混合工程

結着樹脂と難型剤、着色剤、荷電制御剤等の添加剤を所定量ヘンシェルミキサー20B(三井鉱山(株))に投入し、均一混合する。その際、結着樹脂と着色剤からなるマスターバッチを調製しておき、該マスターバッチと希釈用の結着樹脂、難型剤、荷電制御剤等の添加剤を均一混合してよい。マスターバッチの配合割合は、結着樹脂：着色樹脂＝90：10～50：50(重量部)であり、好ましくは80：20～60：40(重量部)であり、トナー粒子作製にあたっての配合割合としては、結着樹脂100重量部に対して、マスターバッチ着色剤20～60重量部、好ましくは30～50重量部、難型剤0～5重量部、好ましくは3～8重量部、荷電制御剤5重量部以下、好ましくは3重量部以下であり、その他の成分の添加剤を適量内添してもよい。

【0054】(2) 結着樹脂中への各添加剤の分散固定化工程

均一に混合した後、二軸混練押出機(池田化成(株)製PCM-30)を使用して溶融混練し、結着樹脂中に各添加剤を分散固定化する。溶融混練手段としては、他に「TEM-37」(東芝機械(株))、「KRCニード」(株)製本機工所)等の連続式混練機や加熱・加圧ニードーのようなバッチ式混練機等が挙げられる。

【0055】(3) 粉砕工程

混練物を粗砕して粒度調整をした後、ジェット粉砕機「200AFG」(ホフカワミクロン(株))又は「DS-2」(日本ニューマチック工業(株))を使用し、ジェットエアーによる衝突粉砕により微粉砕し、平均粒子径1～8μmのものとする。粉砕手段としては他に、機械式粉砕機ターボミル(川崎重工(株))、スーパーローター(日清エンジニアリング(株))等が挙げられる。

【0056】(4) 分級工程

微粉を除去し、粒度分布のシャープ化を目的として、風力又はローター回転による粒度調整を風力分級装置「100ATP」(ホフカワミクロン(株))又は「DSX-2」(日本ニューマチック工業(株))又は「エルボージェット」(日鉄鉱業(株))等を使用して行なう。

この分級工程により得られる着色樹脂粒子は、円形度が0.70～0.90のものである。

【0057】(5) 着色樹脂粒子表面への樹脂粒子の付着工程

着色樹脂粒子表面にカプセル用樹脂粒子を所定量、機械的衝撃力または乾式メカノケミカル法により均一固定化

する。機械的衝撃力は高速気流中、ローターとステータ

(8)

13

は、0.002～0.2μmの範囲内のシリカ微粉体を

使用するがよい。

【0048】本発明に用いられるケイ素ハロゲン化合物の気相酸化法により生成された市販のシリカ微粉体とし

ては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがあ

る。日本アエロジル社製の「AEROSIL 130」、以下、同200、300、380、TT600、MOX170、MOX80、OX384

等が挙げられ、また、CABOT Co.社製の「Ca-O-SiLK-5」、以下、同MS-7、MS-75、HS-5、EH-5等が挙げられ、また、WACKER-CHEMIE GMBH社製の「Racker HUK N 20 V15」、以下、同W20E、T30、T40、ダウコーニングCo.社の「D-C Fine Silica」、Fransil社の「Fransil」等が挙げられる。

【0049】さらには、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に酸水処理した処理シリカ微粉体を用いることがより好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール測定試験によって測定された酸水処理度30～80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体と反応、あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の上記気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

【0050】その様な有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチレンジシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルエニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、プロピルジメチルクロロシラン、α-クロロエチルトリクロロシラン、p-クロロエチルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、トリオロガシリルメチルカルビタン、トリメチルシリルメチルカルビタン、トリオロガシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルメチルエトキシシラン、ジフェニルエニルエトキシシラン、ヘキサメチルシロキサン、1,3-ジビニルトラメチルシロキサン、1,3-ジフェニルエニルトラメチルシロキサンおよび1分子当たりから12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個のSiに結合した水酸基を有するシチルポリシロキサン等がある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0051】その処理シリカ微粉体の粒度としては0.003～0.1μm、0.005～0.05の範囲のも

のを使用することが好ましい。市販品としては、タフックス-500(タムコ社)、AEROSIL R-972(日本アエロジル社)などがある。

【0052】流動性向上剤の添加量としては、該樹脂粒子100重量部に対して0.01～5重量部、好ましくは

12

とされる。これにより、感光体や現像器等のプロセス部材へのフィリングのないものとでき、また、透明性に

優れ、また保存性に優れた耐久性のあるトナーとできる。

【0042】本発明の電子写真用乾式トナーは、着色樹脂粒子が難型剤層を介して樹脂被覆層により被覆された構造を有するものであり、難型剤層の膜厚が0.001～0.01μm、好ましくは0.002～0.008μmである。

【0043】これにより、定着時には、熱定着ローラーにより樹脂被覆層が破壊されると同時に溶融した難型剤を同時に溶出させ、熱定着ローラーへの難型剤効果を一層顕著するものである。また、本発明の電子写真用乾式トナーは、難型剤の含有量が少なく、透明性を確保でき、また、難型剤の含有量を多くしなくても耐オフセット性に優れるものとする。

【0044】このようにして得られた電子写真用乾式トナーの平均粒径は、3～10μm、好ましくは5～8μmであり、これにより高解像度を可能とし、また、円形度を、0.93～0.99、好ましくは0.94～0.98であり、これにより、流動性、クリーニング性に優れるものとなる。

【0045】本発明の電子写真用乾式トナーには、その流動性を向上させるために、流動性向上剤を外添してもよい。流動性向上剤としては、有機系微粉体または無機系微粉体を用いることができる。例えばフッ素系樹脂粉末、すなわちフッ素化ポリマー微粉体、ポリテトラフルオロエチレン微粉体、アクリル樹脂系微粉体など；又は脂肪族金属塩、すなわちステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸銅など；又は金属酸化物、すなわち酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛など；又は微粉体シリカ、すなわち溶融製シリカ、乾式製シリカ、それらシリカにシラン官能基などにより表面処理をほどこした処理シリカなどがあり、これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0046】好ましい流動性向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化法により生成された微粉体であり、いわゆる乾式シリカ又はヒュートンシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば四酸化ケイ素の脱水素化中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。

【0047】 $SiCl_4 + 2H_2 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 4HCl$

また、この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタンなど他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いる事によってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能であり、それらも包含する。その粒径は平均の一次粒径として、0.001～2μmの範囲内である事が望ましく、特に好ましく

(7)

11

ノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N,N-ジブチルアミノノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N-ウルリルアミノノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N-ステアリルアミノノベンジル(メタ)アクリルアミド等が例示される。

【0037】フッ素原子は負荷電制御に有効であり、フッ素含有モノマーとしては特に制限はないが、例えば2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロアクリレート、H₁₁,2H₁₂,2H₁₄-ヘキサフルオロオキシドシリルアクリレートなどのフルオロアルキル(メタ)アクリレートが好ましく例示される。このほかトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、三フッ化エチレン、四フッ化エチレン、トリフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロピレンなどの使用が可能である。なお、カプセル用樹脂粒子に用いる合成樹脂としてはこれらにビニル系モノマーを単独で用いた単独重合体であっても、あるいは複数混合させた共重合体であってもよい。

【0038】カプセル用樹脂粒子は、球状のソープフリ-乳乳化重合粒子であり、平均粒径が0.05μm～1μm、好ましくは0.1～0.8μm、より好ましくは0.15～0.4μmのものを使用する。カプセル用樹脂粒子の平均粒径が0.05μmより小さいと耐熱性付与の観点から、カプセル用樹脂粒子層の厚みが薄いため、十分にその目的を達成することはできない。平均粒径が1μmより大きいときは、カプセル用樹脂粒子を着色樹脂粒子の表面に均一に付着させることが困難となり、表面被覆率が低下し、トナークリーニング性、耐久性等が十分に改良されず、耐熱性付与の目的とする場合、着色樹脂粒子の影響を受け易くなる。さらにカプセル用樹脂粒子が大きいと、その粒子を着色樹脂粒子表面に強固に付着固定させることが困難となる。カプセル用樹脂粒子は、着色樹脂粒子平均粒径の1/5以下のも

とするとよい。

【0039】カプセル用樹脂粒子は、着色樹脂粒子における結着樹脂の化学構造と類似する構造を有する樹脂を使用するのが好ましく、また、ガラス転移温度(Tg)が50～100℃、好ましくは60～90℃であり、また、フロロカーボン化点が70～200℃、好ましくは100～170℃の範囲のものが好ましい。

【0040】また、カプセル用樹脂粒子のフロロカーボン化点は、着色樹脂粒子におけるフロロカーボン化点に比して、5℃以上高くするとよく、好ましくは20℃～40℃の範囲で高いものとする。

【0041】また、カプセル用樹脂粒子は、着色樹脂粒子100重量部に対して5～25重量部、好ましくは10～20重量部の割合で使用されて被覆形成され、樹脂被覆層の厚度は、0.05～1μm、好ましくは0.1～0.6μm、より好ましくは0.15～0.35μm

(9)

15

一の剪断力及び粒子同士及び微塵との衝突によって与えられるものであり、例えばハイブリダイザー-NHS-1 (奈良先端製作所製)、コスモシステム (川崎重工社製) 等を使用することができる。また、乾式メカノケミカル法は、粒子同士および粒子が装壁部材により摩擦、圧縮、剪断力を受けることにより発生する熱を利用して固定するもので、例えばメカノフュージョン (ホンカワミクソン社製)、メカノミル (岡田精工社製) を用いることができる。

【0058】(6) カプセル用樹脂粒子の固着・融着による樹脂被覆層の形成と樹脂被覆層の形成工程

カプセル用樹脂粒子を付着させた着色樹脂粒子において、カプセル用樹脂粒子を相互に固着・融着させて樹脂被覆層とすると共に、着色樹脂粒子と樹脂被覆層の間に樹脂被覆層を形成するには、第1の電子写真用乾式トナーで記録するように、熱風球形成装置「サーフュージシステムSFS-3型」(日本ニューマチック工業 (株)) の操作条件として、250〜350℃の入り口熱風温度、熱風流量0.6〜1.5m³/min (熱風断面積1.26×10⁻³m²、熱処理ゾーンの長さ約0.4m)、原料投入量0.5〜1.4kg/h、熱風との接触時間0.01〜1.0秒の条件下で熱処理する。

【0059】分着着色樹脂粒子にカプセル用樹脂粒子を付着させた後、熱風球形成処理により円形度が0.93〜0.99のトナー粒子となるように熱風球形成させる。この熱風球形成処理条件を適宜選択することにより、着色樹脂粒子表面にカプセル用樹脂粒子が相互に融着して樹脂被覆層を形成すると共に着色樹脂粒子と樹脂被覆層の間に熱厚0.001〜0.01μm、好ましくは0.004〜0.008μmの樹脂被覆層を形成させるとよい。

【0060】(7) 外添処理工程
得られた樹脂被覆層を有する着色樹脂粒子と流動化剤を、所定量ベンジエリルミキサ-20B (三井鉱山 (株)) に投入し均一混合し、電子写真用乾式トナーとする。

【0061】本発明の電子写真用乾式トナーにあっては、着色樹脂粒子において、樹脂被覆層と結着樹脂のフロロ一酸化温度との差を小さくし、さらに、樹脂被覆層のフロロ一酸化温度を結着樹脂のフロロ一酸化温度より高いものとして、熱気流中の熱処理条件を上記条件における適宜調整することにより、着色樹脂粒子における結着樹脂や樹脂被覆層は、表面に付着しているカプセル用樹脂粒子に比して早く溶融し、着色樹脂粒子の熱変形による球形成に伴い樹脂被覆層が着色樹脂粒子表面に折出して樹脂被覆層を形成すると共にカプセル用樹脂粒子が溶融し、樹脂被覆層を形成するものと考えられる。

【0062】本発明の電子写真用乾式トナーは、着色樹脂

16

脂粒子と樹脂被覆層との間に樹脂被覆層を有する3層構造からなるものであり、特に省エネ定着又は低圧定着の方法において有効であり、感光体や現像器等のプロセス部材を樹脂型や軟化温度の低い結着樹脂等によるフィルムにより汚染することがなく、耐久性に優れる。

【0063】また、熱ローラーによる定着時には樹脂被覆層が破壊されると同時に樹脂被覆層が瞬間に溶け出し、その溶出量も結着樹脂中に微分散した樹脂被覆層に比して多くすることができ、樹脂被覆層の含有量を多くすることなく定着ローラーに対する樹脂被覆層をより一層発揮させることができる。

【0064】また、着色樹脂粒子中にも樹脂被覆層が微分散しているため、薄手の紙への複写に使用する場合のように、比較的高いエネルギーにおける定着でも内部の樹脂被覆層が中分表面に溶けだしてさらに樹脂被覆層が溶融され、多様な記録材に幅広く使用できる。また、樹脂被覆層の厚さを0.001〜0.01μmとすることにより、透明性にもほとんど影響を与えないのでカラートナーに適したトナー粒子とできる。

【0065】次に、本発明の第2の電子写真用乾式トナーの製造方法について説明する。この方法によると、遊離粉量が少ない、透明性に優れ、カラートナーとして適した電子写真用乾式トナーを得ることができる。

【0066】本発明の第2の電子写真用乾式トナーの製造方法は、上述した第1の方法における(1)原料の均一混合工程、(2)結着樹脂中の各添加剤の分級固定工程、(3)粉砕工程、(4)分級工程、(7)外添処理工程は同一であり、第1の方法と相違する工程は下記の通りである。

【0067】(5) 熱処理による樹脂被覆層の形成工程
本工程は、分級工程により得られた着色樹脂粒子表面にまず樹脂被覆層を形成する工程である。着色樹脂粒子表面に樹脂被覆層を形成するには、熱風球形成装置「サーフュージシステムSFS-3型」(日本ニューマチック工業 (株)) の操作条件として、250〜350℃の入り口熱風温度、熱風流量0.6〜1.5m³/min (熱風断面積1.26×10⁻³m²、熱処理ゾーンの長さ約0.4m)、原料投入量0.5〜1.4kg/h、熱風との接触時間0.01〜1.0秒の条件下で熱処理する。樹脂被覆層の形成が熱気流の温度以下のもとし、上記の熱処理条件で熱処理することにより、着色樹脂粒子表面に厚さ0.001μm〜0.01μm、好ましくは0.002μm〜0.005μmの樹脂被覆層を形成する。樹脂被覆層が均一に形成されないとき、後述するカプセル化工程でのカプセル用樹脂粒子の固定が十分に行われず、遊離粉量が多くなるので好ましくない。

【0068】(6) カプセル化工程
次いで、樹脂被覆層の形成された着色樹脂粒子表面に、カプセル用樹脂粒子としてソープブリー乳重合粒子を所

(10)

17

定量、機械的衝撃力または乾式メカノケミカル法により均一固定化する。機械的衝撃力は高速気流中、ローターとスレーターの剪断力及び粒子同士及び微塵との衝突によって与えられるものであり、例えばハイブリダイザー-NHS-1 (奈良先端製作所製)、コスモシステム (川崎重工社製) 等を使用することができる。また、乾式メカノケミカル法は、粒子同士および粒子が装壁部材により摩擦、圧縮、剪断力を受けることにより発生する熱を利用して固定するもので、例えばメカノフュージョン (ホンカワミクソン社製)、メカノミル (岡田精工社製) を用いることができる。

【0069】第2の電子写真用乾式トナーの製造方法にあつては、着色樹脂粒子を熱処理した表面に樹脂被覆層を形成した後、カプセル用樹脂粒子によりカプセル化するものであり、得られたトナー粒子構造においては、第1の電子写真用乾式トナーの製造方法により得られるトナー粒子における樹脂被覆層とは明確には層として存在しないが、着色樹脂粒子と樹脂被覆層の間に樹脂被覆層を多く含む構造とできるものである。

【0070】第2の電子写真用乾式トナーの製造方法により得られる電子写真用乾式トナーは、第1の方法により得られる電子写真用乾式トナーと同様の機能を有するものであり、感光体や現像器等におけるフィルムミングの防止と可能とすると共に、熱ローラーによる定着時に際しては、樹脂被覆層の破壊と同時に樹脂被覆層が溶けだせることができるものである。また、樹脂被覆層の含有量を多くすることなく定着ローラーに対する樹脂被覆層をより一層発揮させることができ、省エネ定着又は低圧定着の方式において有効である。また、着色樹脂粒子中における樹脂被覆層の含有量を少なくすることができ、透明性に優れ、カラー化に適した電子写真用乾式トナーとできる。

【0071】また、第2の電子写真用乾式トナーの製造方法により得られる電子写真用乾式トナーは、第1の方法により得られる電子写真用乾式トナーに比して、カプセル用樹脂粒子の付着性をより優れるもののでき、遊離粉量を少なくでき、また、樹脂被覆層を明確に有しないので、より透明性により優れた電子写真用乾式トナーを製造できるものである。

【0072】なお、本明細書で、単に「粒径」という場合「平均粒径」を意味し、コールカウンター-TA-II型 (コールカウンター社製) を用い、100μmのアパチャーチューブで粒径別相対重量分布を測定することにより求める。

【0073】結着樹脂や樹脂被覆層におけるフロロ一酸化 (実施例1)

・結着樹脂 [スチレン・アクリル酸ブチル共重合体 (ガラス転移温度 (T_g): 56℃、フロロ一酸化点 (T_f): 115℃、重量平均分子量5×10⁴、数平均分子量4×10³)]

(11)

18

★点は、高炭素フロートスター (島津製作所 (株) 製「CFT-5000」) により測定した50%流出点における温度を意味する。

【0074】樹脂被覆層における軟化点 (融点) は、セイコ電子 (株) 製「DSC120」で測定されるDSC吸熱曲線における吸熱メインピーク値をもって軟化点 (融点) とする。

【0075】円形度は、円形度 = (粒子の投影面積と同一面積を有する円の周長) / (粒子投影図の輪郭長さ)

で表されるもので、FPIA-2000 (Sysmex社製) を用い、1500個/分の測定速度で測定することにより求めるものである。

【0076】また、下記の表において、得られた電子写真用乾式トナーについての定着性 (非オフセット領域 (℃)、透明性 (HAZE値) at 150℃、現像ローラー表面へのフィルムミング現象、遊離粉量の項目についての評価方法は、下記の通りである。

【0077】(定着試験) 一成分現像方式を採用した市販のレーザープリンタ (IBM4019) を用いて未定着の画像サンプルを採取し、コニカ (株) 製「レーザープリンタ (商品名: KL2010)」の定着機 (背面加熱方式で定着ローラーがPFAチューブを採用、ニップ通過時間60msec) にて定着試験を行った。

【0078】(定着性の評価) ・非オフセット領域
定着ローラーの表面温度を変えて、未定着画像サンプルを通過させ、定着後の画像サンプルを目視観察し、オフセットの有無を評価する。

【0079】(透明性の評価) OHPシート上の定着像についてHAZEメーター1 (日本電色工業 (株)) ヘースメーターMODEL1001DPIにてHAZE値を測定する。

(フィルムミング現象) 一成分現像方式を採用した市販のレーザープリンタ (IBM4019) の現像ユニットにトナーをセットし、感光体上に現像されないように調整した状態で現像器のみ運転し、現像ローラー表面に筋状の融着 (フィルムミング) が認められた時点で耐久時間とした。

(遊離粉量を測定) 遊離粉量は、米国TSS社製、乾式粒度分布測定装置「エアロサイザー DSP」を使用し、粒径1.8μm以下の粒子の割合 (個数%) を測定した。以下、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明する。

【0080】

【実施例】

(11)

20

- ・着色用マスターバッチ [上記結着樹脂70重量部と顔料(バーマネントレッド F2R、C. I. 12310) 30重量部との混合物] ... 40重量部
- ・負帯電性荷電制御剤 [Oxo-Gluco compound (Copy Charge NCA cp2243、クリアント(株)製)] ... 1重量部
- ・離型剤 [ポリワックス (融点128℃)、Hoechst Wax PE130、ヘキスト社製] ... 3重量部

上記組成をベンジエルクミキサー20B (三井鉱山(株)) を使用し、5分間、2800rpmで均一混合した後、二軸混練押出機(池田化成社製PCH-30)で溶融混練し、樹脂中に添加剤の分散固定した。混練物を放置冷却後、フェザーミルで粗粉砕し、2mmメッシュをとした。

【0086】得られた電子写真用乾式トナーは、高温オフセットの発生温度が210℃、低温オフセットの発生温度が110℃で、非オフセット幅は100μmであった。また、HAZE値は3.2、また、現像ローラーへのフィルム損傷は8時間後も発生しなかった。

【0087】(実施例2) 実施例1における着色樹脂粒子組成における結着樹脂を、芳香族カルボン酸とアルキレンエーテル化ビスフェノールAとの重縮合ポリエーテルと酸重縮合ポリエーテルの多価金属化合物による一部架橋物の50:50(重量比)混合物 [TG: 6.1℃、フローク化点(Tf): 126℃、酸価5、水酸価30、三洋化成工業(株)製] に代えた以外は同様にして熱処理粒子を得た。

【0088】熱処理粒子について、実施例1と同様にその深さ方向での組成分析を行なったところ、樹脂被覆層は0.17μmであり、また、離型剤層は0.004μmであった。

【0089】また、実施例1と同様に電子写真用乾式トナーとし、その特性を評価したところ、高温オフセットの発生温度が200℃、低温オフセットの発生温度が110℃で、非オフセット幅は90μmであった。また、HAZE値は3.1、また、現像ローラーへのフィルム損傷は10時間後も発生しなかった。

【0090】(比較例1) 実施例1の熱処理粒子の調製に際して、熱風球形成装置(サーフュージングシステム、日本ニューマチック工業(株)製)での熱処理条件において、熱風との接触時間を1.0秒と長くした以外は同様にして処理し、平均粒径6.2μm、円形度0.98の熱処理粒子を得た。熱処理粒子について、実施例1と同様にその深さ方向での組成分析を行なったところ、樹脂被覆層は0.15μmであり、離型剤の表面への浸み出しが生じた。

【0091】また、実施例1と同様に電子写真用乾式トナーとし、その特性を評価したところ、高温オフセットの発生温度が210℃、低温オフセットの発生温度が120℃で、非オフセット幅は90μmであった。また、HAZE値は3.3、また、現像ローラーへのフィルム損傷は0.5時間後であった。

【0092】

【0092】

【0092】

【0092】

【0092】

【0092】

【0092】

【0092】

【0092】

【0092】

【0092】

【0092】

【0092】

【0092】

【0092】

(12)

21

- ・着色用マスターバッチ [上記結着樹脂70重量部と顔料(バーマネントレッド F2R、C. I. 12310) 30重量部との混合物] ... 40重量部
- ・負帯電性荷電制御剤 [Oxo-Gluco compound (Copy Charge NCA cp2243、クリアント(株)製)] ... 1重量部
- ・離型剤 [ポリワックス (融点128℃)、Hoechst Wax PE130、ヘキスト社製] ... 3重量部

上記組成をベンジエルクミキサー20B (三井鉱山(株)) を使用し、5分間、2800rpmで均一混合した後、二軸混練押出機(池田化成社製PCH-30)で溶融混練し、樹脂中に添加剤の分散固定した。混練物を放置冷却後、フェザーミルで粗粉砕し、2mmメッシュをとした。

【0093】次いでジェット粉砕機 1200APG (ホソカワミクロン社製) を使用し微粉砕した後、風力分級装置 1100ATP (ホソカワミクロン社製) を使用して平均粒径6μmの着色樹脂粒子を得た。

【0094】分級処理して得られた着色樹脂粒子を熱風球形成装置(サーフュージングシステムSFS-3型、日本ニューマチック工業(株)製) を使用し、320℃、フローク化点(Tf): 126℃、酸価5、水酸価30の条件下で熱処理した。熱処理粒子について、TOF-SIMS (飛行時間型二次イオン質量分析装置) [TR: IFT-2000]、アルバック・フレイ(株)製) を使用し、その深さ方向での組成分析を行なったところ、離型剤層の厚さは0.004μmであった。なお、離型剤層であるのはオレフィン系由来の-CHの増加傾向により確認した。

【0095】ついで、表面に離型剤層を形成した着色樹脂粒子100重量部と、ソープフリー乳重合体カプセル用微粒子 (TG: 6.5℃、フローク化点: 145℃、粒径: 0.25μm、重量平均分子量3万、数平均分子量1.5万) 15重量部とを、ハイブリダイザーNHS-1 (奈良機械製作所製) を使用し、ローター回転速度90m/s、5分間精密混合し、着色樹脂粒子にカプセル用微粒子を付着させ、カプセル化された着色樹脂粒子を得た。平均粒径6.3μm、円形度0.97であり、樹脂被覆層の厚さは0.18μmであった。

【0096】次に、カプセル化粒子100重量部に対して、表面を疎水処理したシリカ微粒子 (粒径14μm、商品名「R-972」日本エアロゾル社製) を0.5重量部添加し、ベンジエルクミキサー20B (三井鉱山(株)) を使用し、2分間、2800rpmで均一混合して外添剤を付着させた。また、HAZE値は3.1、また、現像ローラーへのフィルム損傷は1.2時間後も発生しなかった。また、遊

【0097】得られた電子写真用乾式トナーは、高温オフセットの発生温度が210℃、低温オフセットの発生温度が105℃で、非オフセット幅は105μmであった。また、HAZE値は3.1、また、現像ローラーへのフィルム損傷は1.2時間後も発生しなかった。また、遊

22

- ・着色用マスターバッチ [上記結着樹脂70重量部と顔料(バーマネントレッド F2R、C. I. 12310) 30重量部との混合物] ... 40重量部
- ・負帯電性荷電制御剤 [Oxo-Gluco compound (Copy Charge NCA cp2243、クリアント(株)製)] ... 1重量部
- ・離型剤 [ポリワックス (融点128℃)、Hoechst Wax PE130、ヘキスト社製] ... 3重量部

離型剤量を測定したところ、1.1% (個数%) であった。

【0098】(実施例4) 実施例3における着色樹脂粒子組成における結着樹脂を、芳香族カルボン酸とアルキレンエーテル化ビスフェノールAとの重縮合ポリエーテルと酸重縮合ポリエーテルの多価金属化合物による一部架橋物の50:50(重量比)混合物 [TG: 6.1℃、フローク化点(Tf): 126℃、酸価5、水酸価30、三洋化成工業(株)製] に代えた以外は同様にして着色樹脂粒子を得た後、同様にして熱処理した。熱処理粒子について、実施例3と同様にカプセル化工程を実施し、樹脂被覆層の厚さ0.17μmのカプセル化粒子を得、同様にして電子写真用乾式トナーとし、その特性を評価したところ、高温オフセットの発生温度が200℃、低温オフセットの発生温度が105℃で、非オフセット幅は95μmであった。また、HAZE値は3.0、また、現像ローラーへのフィルム損傷は15時間後も発生しなかった。また、遊離微粉量を測定したところ、1.3% (個数%) であった。

【0099】熱処理粒子について、実施例3と同様にカプセル化工程を実施し、樹脂被覆層の厚さ0.17μmのカプセル化粒子を得、同様にして電子写真用乾式トナーとし、その特性を評価したところ、高温オフセットの発生温度が200℃、低温オフセットの発生温度が105℃で、非オフセット幅は95μmであった。また、HAZE値は3.0、また、現像ローラーへのフィルム損傷は15時間後も発生しなかった。また、遊離微粉量を測定したところ、1.3% (個数%) であった。

【0100】(比較例2) 実施例3の熱処理粒子の調製に際して、熱風球形成装置(サーフュージングシステム、日本ニューマチック工業(株)製)での熱処理条件において、熱風との接触時間を0.1秒と短くした以外は同様にして処理し、平均粒径6.1μm、円形度0.94の熱処理粒子を得た。熱処理粒子について、実施例3と同様にその深さ方向での組成分析を行なったところ、熱処理粒子の表面の一部に離型剤が浸み出したのみであり、離型剤層としては存在していなかった。

【0101】また、実施例3と同様に電子写真用乾式トナーとし、その特性を評価したところ、高温オフセットの発生温度が190℃、低温オフセットの発生温度が110℃で、非オフセット幅は80μmであった。また、HAZE値は3.2、また、現像ローラーへのフィルム損傷は0.5時間後であった。また、遊離微粉量を測定したところ、2.6% (個数%) であった。

【0102】

【発明の効果】 本発明の電子写真用乾式トナーは、感光体や現像器等のプロセス部材へのフィルム損傷により汚染することがなく、また、定着時には耐オフセット性に優れ、また、本発明の第2の製造方法により得られる電子写真用乾式トナーは、より遊離微粉量が少なく、透明性に優れるものであり、共にカラートナーとして適したも

BEST AVAILABLE COPY

特開2001-324831 (P2001-324831A)

(13)

のである。

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 正樹
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA11 AA15 AA21 AB03
DA06 EA03